



TITLE:

# 多原子分子に於ける核スピン異性 體に就て

AUTHOR(S):

鳴海, 元; 徳岡, 善助

---

CITATION:

鳴海, 元 ...[et al]. 多原子分子に於ける核スピン異性體に就て. 京都大学  
化研講演集 1949, 17: 85-87

ISSUE DATE:

1949-03-05

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/73882>

RIGHT:

に属するものを撰ばねばならない。但し核置換の次数は、群 $\mathfrak{G}$ を等核の置換の群に（一般には類型に）寫像することによつて理解される。

以上の考察から得られる物理的歸結の中で、先づ全エネルギー單位の量子重價が一般的に與えられ<sup>(6)</sup>、就中任意のスピンを有する等核系の赤外吸収或いは Raman スペクトルの廻轉線の強度化が得られる。更に斯る分子系の分配函數が任意の溫度に對して一般的に求められる<sup>(7)</sup>之から必然的に得られる核スピン異性體は、全く $\mathfrak{G}$ の種類に從つて規定され、それらの存在確率比は更にスピンの大いさに依つて異なる（次の報告参照）。同時に高溫度に於いて斯る核スピン異性體を區別することなく分配函數に於けるその直和をとれば、Ehrenfest の導入せる分子の對稱數<sup>(8)</sup>が得られる。之は分子系の實廻轉の群を等核の置換の群に類型に寫像し得る元素の數として古典的意義を保つことになる。

#### 参 考 文 献

- 1) R.S.Mulliken, *Phy&. Rev.* **43**(1933), 279.  
J.E.Rosenthal and G.M.Murphy, *Rev. Mod. Phys&.* **8**(1936), 317.  
H.Sponer and E.feller, *ibid.* **13**(1941), 75.
- 2) W.Heisenberg, *Zeit&. f.Phy&.* **41**(1927), 239.  
P.Ehrenfest and J.R.Oppenheimer, *Phy&. Rev.* **37**(1931), 333
- 3) M.Born and J.R.Oppenheimer, *Ann.d.Phy&.* **84**(1927), 475.  
R.Renner, *Zeit&. f. Phy&.* **92**(1934), 172.  
後者は線型分子に對する斯る分離に對して近似計算を進めているが、之に就ては機會を改めて論ずる。
- 4) Ref (1) の Mulliken の記號を用ふ。
- 5) 群論によらぬ一般的取扱に就ては、F. Hund, *Zeits. f. Phys.* **43**(1927), 788, 805.  
核振動に就ては、E. Wigner, *Gött. Nachr.* (1933), 133, L. Tisza, *Zeits. f. Phys.* **82** (1933), 48 ;  
W. H. Shaffer, *Rev. Mod. Phys.* **16**(1944), 245.  
廻轉に就ては、E.B.Wilson, *J. chem. Phys.* **3** (1935), 276 ; A. W. Mare, *Ann. d. Phys.* **30** (1936), 555.
- 6) 筆者, "スピン函數とその變換性" (日本物理學會, 關西支部講演會, 昭和22年10月).
- 7) H. Luidloff, *Zeits. f. Phys.* **57**(1929), 227.
- 8) P. Ehrenfest, *Ann. d. Phys.* **65**(1921), 609.

## 多原子分子に於ける核スピン異性體に就て

鳴海 元・徳岡 善助

熱平衡にある水素分子が一定の存在比を以て互に遷移確率の極めて小さいオルト、パラの二分子種(状態)の集合として理解されたことは周知の如くであるが、吾々は斯る核スピン異性體

の問題に就て、對稱性多原子分子に考察を進めた、<sup>(1)</sup>

取扱いに關する一般的方法は前記報告に従い、茲ではYX<sub>4</sub>型分子、即ちその對稱性が廻轉群T<sub>n</sub>で規定せられ、且等核Xのスピンが一般にhを有する場合に就て論ずる。

先づ基底状態の電子函數の變換の表示はΓ<sub>A1</sub>であると假定し、勵起状態は考慮しない。<sup>(2)</sup>次に基準振動の變換は

$$\Gamma_U \sim \Gamma_{A1} + \Gamma_E + 2\Gamma_{T2}$$

n階倍振動の變換を得る爲には、基準振動の縮退度f=1, 2, 3に従つて、分子の廻轉群Gの任意の元素Rに關する指標の漸化式：

$$\chi_n(R) = [\chi(R)^n] \quad (f=1)$$

$$\chi_n(R) = \frac{1}{2}[\chi_{n-1}(R) \cdot \chi(R) + \chi(R^n)] \quad (f=2)$$

$$\chi_n(R) = \frac{1}{6}\{2\chi(R) \cdot \chi_{n-1}(R) - \frac{1}{2}\chi_{n-2}(R)[\chi(R)]^2 + \frac{1}{2}\chi(R^2) \cdot \chi_{n-2}(R) + \chi(R^n)\} \quad (f=3)$$

茲にχ<sub>1</sub>(R)=χ(R), χ<sub>0</sub>(R)=1, χ<sub>-k</sub>(R)=0.

を用ひて計算すれば、Γ<sub>A1</sub><sup>n</sup>~Γ<sub>A1</sub>

$$\Gamma_E^n \sim (m+1-\delta_{1k})\Gamma_{A1} + (m+\delta_{3k}+\delta_{5k})\Gamma_{A2} + (2m+1-\delta_{0k}+\delta_{4k}+\delta_{6k})\Gamma_E$$

茲にn=6m+k, m=0, 1, 2...; k=0, 1...5; δ<sub>ik</sub>はKroneckerのδである。

$$\Gamma_{T2}^n \sim \alpha_{A1}\Gamma_{A1} + \alpha_{A2}\Gamma_{A2} + \alpha_E\Gamma_E + \alpha_{T1}\Gamma_{T1} + \alpha_{T2}\Gamma_{T2}$$

茲にα<sub>A1</sub>=3m(m+1)+(m+1)(k-ω)+δ<sub>0k</sub>+ω•δ<sub>1k</sub>

$$\alpha_{A2} = 3m(m+1) + (m+1)(k-3-\omega) + (3+\omega)\delta_{0,k} + (2+\omega)\delta_{1k} \\ + (1+\omega)\delta_{2k} + \delta_{3k} + \omega \cdot \delta_{4k}$$

茲にn=12m+2k+ω; m=0, 1, 2...; k=0, 1, 2...5; ω=0或ひは1(但しnが偶数或ひは奇数の場合)

又廻轉函數は球對稱廻轉子模型を用ひ廻轉座標として Euler 角(θ, ψ, φ), 更に球對縮退を區別する座標を導入すれば、<sup>(3)</sup>

$$\varphi_r = \text{const. } V_{\rho\sigma\tau}(\sin\theta/2) \cdot \exp(i(\sigma\psi + \tau\varphi))$$

但し  $V_{\rho\sigma\tau}(\sin\theta/2) \equiv 2\cos(\theta/2)\sin^d(\theta/2) \cdot F(-\rho, 1+s+d, 1+d, \sin^2\theta/2)$

Fは超幾何函數; ρ=正整数; σ, τ=0, 正整数; S=|σ+τ|, d=|σ-τ|にして

固有値は  $E_p = h^2 \cdot l(l+1)/2I$

但し  $p = \rho + (s+d)/2 = \rho + \max(|\sigma|, |\tau|) = 0$ , 正整数 ( $-1 \leq \sigma, \tau \leq p$ )

群Gの元素による座標の變換はE: (ξ, θ, ψ, φ)→(ξ, θ, ψ, φ), C<sub>2</sub>: (ξ, θ, ψ, φ)→(ξ, θ, ψ, φ±π), C<sub>2</sub>: (ξ, θ, ψ, φ)→(ξ, θ, ψ, φ±π), σ<sub>a</sub>: (ξ, θ, ψ, φ)→(-ξ, θ, ψ, φ), S<sub>4</sub>: (ξ, θ, ψ, φ)→(-ξ, θ, ψ, φ±π/2)であるから、ψ<sub>r</sub>を基底とする之等の元素による變換の指標は縮退度(2p+1)を考慮して

$$\left. \begin{aligned} \chi(E) &= (2p+1)(24l+2h+1) \\ \chi(C_2) &= (2p+1) \frac{4}{\sqrt{3}} \sin \frac{2\pi}{3} (1-h) \\ \chi(C_2) &= (2p+1) \cdot 2 \cdot (-1)^h \\ \chi(\sigma_a) &= \chi(s_4) = 0. \end{aligned} \right\} \begin{aligned} &\text{但し } p=6l+h, l=0, 1, 2, \dots \\ &h=0, 1, \dots, 5 \end{aligned}$$

之を既約表示の直和に分解すれば

$$I_r^p \sim (2p+1) [\bar{\alpha}_{A1} I_{A1} + \bar{\alpha}_{A2} I_{A2} + \bar{\alpha}_E I_E + \bar{\alpha}_{T1} I_{T1} + \bar{\alpha}_{T2} I_{T2}]$$

但し  $\bar{\alpha}_{A1} = \bar{\alpha}_{A2} = 1 + \delta_{0h} + \delta_{3h} + \delta_{5h}$ ,  $\bar{\alpha}_E = 2(1 + \delta_{2h} + \delta_{4h} + \delta_{6h})$ ,  $\bar{\alpha}_{T1} = \bar{\alpha}_{T2} = 3! + 2 - 2\delta_{0h} - \delta_{1h} - \delta_{2h} + \delta_{3h}$ ,  $\delta_{ih}$  は Kronecker の  $\delta$  である。

スピンの核から成る系は  $(2s+1)!$  個の獨立な核スピン函数を有し、之の適當な一次結合を基底として群  $G$  の元素による變換の表示を一般的に與えれば<sup>(4)</sup>

$$I_s \sim \alpha_{A1}^* I_{A1} + \alpha_{A2}^* I_{A2} + \alpha_E^* I_E + \alpha_{T1}^* I_{T1} + \alpha_{T2}^* I_{T2}$$

以上の  $I_v$ ,  $I_r$ ,  $I_s$  の積表示を簡約し、 $I_{A1}$  或いは  $I_{A2}$  に屬する次元数を計算し、Boltzmann 統計に基いて分配函数  $Z(T)$  を作れば、特性溫度  $T_k$  (古典的分配函数の表式に一致すると見做し得る最低溫度——例えば  $CH_4$  では  $T_k = 83^\circ K$ <sup>(6)</sup>) 以下に於ては振動量子の勵起を省略する範圍内で、

$Z_{T < T_k} = \sum_p \exp(-E(p)/kT) (2p+1) \{ (\alpha_{A1}^* + \alpha_{A2}^*) \bar{\alpha}_{A1}(p) + \alpha_E^* \bar{\alpha}_E(p) + (\alpha_{T1}^* + \alpha_{T2}^*) \bar{\alpha}_{T1}(p) \}$   
茲で  $\alpha_{A1}^* + \alpha_{A2}^* = \frac{1}{3}s(2s+1)^2(2s+3)$ ,  $\alpha_E^* = \frac{1}{3}s(2s+1)(2s+3s+1)$ ,  $\alpha_{T1}^* + \alpha_{T2}^* = s(2s+1)(2s+3s+1)$  である。而して遷移の原因となる攝動が少くとも核スピン座標を含まない限り、互に直交するスピン函数を有する斯る 3 つの分子狀態,  $\sum_p \bar{\alpha}_{A1}(p)$ ,  $\sum_p \bar{\alpha}_E(p)$ ,  $\sum_p \bar{\alpha}_{T1}(p)$  (但し Boltzmann 因子を略す) は獨立に存在し、 $T \gtrsim T_k$  なる溫度に於ける先驗的存在比は  $(\alpha_{A1}^* + \alpha_{A2}^*) : 2\alpha_E^* : 3(\alpha_{T1}^* + \alpha_{T2}^*)$  となる。之を吾々は  $T_k$  型分子の核スピン異性體と名付ける。

#### 文献及補註

- 1) 前記報告の文献(4), 尚  $CH_4$  の廻轉に關しては E. B. Wilson, J. Chem. Phys. **3**, 276(1935); H. A. Jahn, Ann. d. Phys. **23**, 529(1935); A. W. Maue, Ann. d. Phys. **30**, 555(1937).
- 2) R. S. Mulliken, Phys. Rev. **43**, 279(1933); M. Kotani, Proc. Phys.-Math. Soc. Japan, **19**, 460(1937). 等參照, 尚表示  $I$  の添字は Mulliken の記號を用いた。
- 3) W. Elert, Zeits. f. Phys. **51**, 6(1928).
- 4) 一般的計算は前期報告の文献(1)及び之に續いて論ぜられる。
- 5) K. S. Pitzer, J. Chem. Phys. **7**, 251(1939), 之は勿論近似値であるが、此の論文ではその理論的根據が充分明らかであるとは云えない。

## 高速度廻轉に利用する磁氣軸受について

荒勝 文策・片瀬 彬・小亀 淳・矢野 淑郎

廻轉體と軸受との間の摩擦をも皆無にして、超高速の廻轉を實現する爲に、物體を全く“宙に浮かす”ことを試み之に成功した。

重力に抗する力として磁氣力を使うこととし、多層圓筒コイルの性狀について種々の簡単な實驗をやつてみた結果、我々の目的に都合の良い性質を見出した。即ち、コイルに吸引される